

PAT-NO: JPo2004295024A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004295024 A

TITLE: IMAGE FORMING METHOD AND  
PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC  
**PRINTING PLATE**

PUBN-DATE: October 21, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKAMUKAI, YASUHIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONICA MINOLTA HOLDINGS INC	N/A

APPL-NO: JP2003090800

APPL-DATE: March 28, 2003

INT-CL (IPC): G03F007/38, Co8G018/67 , G03F007/00 ,  
G03F007/004 , G03F007/029  
, G03F007/32

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method  
by which high  
sensitivity and favorable **safelight** property are obtained and

production of  
sludge is prevented in a developing tank or on a roller even when the  
process  
is continued for a long time in an automatic developing machine, and  
to provide  
a photosensitive lithographic **printing plate** to be used for the  
method.

SOLUTION: The photosensitive lithographic **printing plate** is  
manufactured by  
applying the following photosensitive composition on a supporting  
body having a  
hydrophilic surface. The photosensitive composition contains: (A) an  
addition  
polymerizable ethylenic double bond-containing monomer; (B) a  
photopolymerization initiator composition containing an iron arene  
complex  
compound; (C) a polymer binder; and (D) a dye having an absorption  
maximum in  
the region from 390 nm to 430 nm. The **printing plate** is set under  
a yellow  
**safelight** with wavelengths at  $\leq 450$  nm cut, and then exposed to  
laser light  
at wavelengths at  $\leq 430$  nm to form an image.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-295024

(P2004-295024A)

(43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

G03F 7/38

G03F 7/38 501

2H025

C08G 18/67

C08G 18/67

2H096

G03F 7/00

G03F 7/00 503

4J034

G03F 7/004

G03F 7/004 503Z

G03F 7/029

G03F 7/029

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-90800 (P2003-90800)

(22) 出願日

平成15年3月28日(2003.3.28)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社  
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 ▲高▼向 保彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式  
社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA04 AB03 AC01

AC08 AD01 BC13 BC42 BC87

BE08 CA39 CB13 CB14 CB43

DA04 DA36 FA01 FA10 FA17

2H096 AA06 BA05 CA03 DA10 EA04

EA23 GA09 GA11 GA13 LA30

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び感光性平版印刷版

## (57) 【要約】

【課題】高感度で、セーフライト性が良好であり、しかも自動現像機で長期間処理し続けるても、現像槽やローラーにスラッジ・ヘドロの発生がない画像形成方法及びそれに用いる感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】親水性表面を有する支持体上に、A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、B) 鉄アレーン錯体化合物を含む光重合開始剤組成物、C) 高分子結合剤、D) 390～430nmの間に吸収極大を有する色素、を含有する感光性組成物を塗設して製造される感光性平版印刷版を、450nm以下の波長をカットした黄色安全光のもとでセットした後に、430nm以下の波長を有するレーザー光で露光し画像形成することを特徴とする画像形成方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

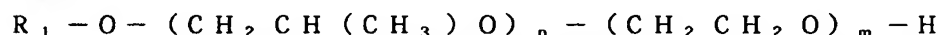
## 【請求項1】

親水性表面を有する支持体上に、A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、B) 鉄アレーン錯体化合物を含む光重合開始剤組成物、C) 高分子結合剤、D) 390～430nmの間に吸収極大を有する色素、を含有する感光性組成物を塗設して製造される感光性平版印刷版を、450nm以下の波長をカットした黄色安全光のもとでセットした後、430nm以下の波長を有するレーザー光で露光し画像形成することを特徴とする画像形成方法。

## 【請求項2】

少なくとも無機のアルカリ剤、下記一般式(N)で表されるノニオン性界面活性剤を含有するpH8.5～12.5のアルカリ性水溶液で露光後の感光性平版印刷版を処理し、非露光部の感光層を支持体上から取り除くことを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

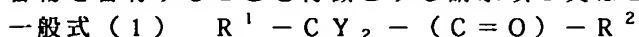
一般式(N)



(式中、 $R_1$ は炭素数4～30のアルキル基を表し、 $n$ は1～3、 $m$ は1～100の整数を表す。)

## 【請求項3】

B) 鉄アレーン錯体化合物を含む光重合開始剤組成物が、下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の画像形成方法。



(式中、 $R^1$ は、水素原子、臭素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基を表す。 $R^2$ は、一価の置換基を表す。 $R^1$ と $R^2$ が結合して環を形成してもよい。 $Y$ はハロゲン原子を表す。)

## 【請求項4】

B) 鉄アレーン錯体化合物を含む光重合開始剤組成物が、下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の画像形成方法。



(式中、 $R^3$ は、一価の置換基を表す。 $X$ は、 $-O-$ 、 $-NR^4-$ を表す。 $R^4$ は、水素原子、アルキル基を表す。 $R^3$ と $R^4$ が結合して環を形成してもよい。 $Y$ はハロゲン原子を表す。)

## 【請求項5】

A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の画像形成方法。

## 【請求項6】

A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物の反応生成物であることを特徴とする請求項5記載の画像形成方法。

## 【請求項7】

430nm以下の波長を有するレーザー光が1ns以下の幅の超短パルスを有するレーザーであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の画像形成方法。

## 【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項記載の画像形成方法に用いられることを特徴とする感光性平版印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性平版印刷版及びそれを用いた画像形成方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

10

20

30

40

50

レーザーでデジタルデータを記録するCTP（コンピューター・トゥ・プレート）用版材においては、記録時間短縮の為、高感度であることが求められている。

【0003】

さらに、近年、作業性の点で、暗室ではなく黄色灯での取り扱い性（明室化）の要求も高まっている。

【0004】

一方、高出力かつ小型の短波長（390～430nm）の青紫色レーザーが容易に入手できるようになり、このレーザー波長に適した感光性平版印刷版を開発することにより明室化がはかられて来ている（特開2000-98605号、特開2000-147763号、特開2002-202598号の各公報参照）。 10

【0005】

これらの技術では光重合開始剤としてチタノセン化合物が用いられており、特定の色素との組み合わせによりチタノセン化合物の使用量を減少させ黄色安全灯下の取り扱いをどうか可能としている。しかし、特性的には充分でなく、実際にはチタノセン化合物の光吸収に起因する安全光カブリを抑えるために、該化合物の光吸収域を考慮して、530nm以下の波長をカットした安全光の使用を余儀なくされており、従来用いられた黄色灯が使用出来ない。

【0006】

また、光重合開始剤としてチタノセン化合物を使用すると、自動現像機で長期間処理し続ける現像槽やローラーには、感光性平版印刷版からの溶出物に起因するスラッジ・ヘドロと呼ばれる析出物が発生しやすく、汚れとなり現像支障をきたすことがわかった。 20

【0007】

【特許文献1】

特開2000-98605号公報

【0008】

【特許文献2】

特開2000-147763号公報

【0009】

【特許文献3】

特開2002-202598号公報 30

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高感度で、セーフライト性が良好であり、しかも自動現像機で長期間処理し続けても、現像槽やローラーにスラッジ・ヘドロの発生がない画像形成方法及びそれに用いる感光性平版印刷版を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討した結果、光重合開始剤として鉄-アレーン化合物を使用することで、従来用いられている黄色灯下において支障なく感光性平版印刷版を取り扱えるのみならず、併せてスラッジ・ヘドロの発生も抑えられることを見出し、本発明に至った。 40

【0012】

〔1〕 親水性表面を有する支持体上に、A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体、B) 鉄アレーン錯体化合物を含む光重合開始剤組成物、C) 高分子結合剤、D) 390～430nmの間に吸収極大を有する色素、を含有する感光性組成物を塗設して製造される感光性平版印刷版を、450nm以下の波長をカットした黄色安全光のもとでセットした後に、430nm以下の波長を有するレーザー光で露光し画像形成することの特徴とする画像形成方法。

【0013】

〔2〕 少なくとも無機のアルカリ剤、前記一般式(N)で表されるノニオン性界面活性剤を含有するpH8.5～12.5のアルカリ性水溶液で露光後の感光性平版印刷版を処 50

理し、非露光部の感光層を支持体上から取り除くことを特徴とする〔1〕記載の画像形成方法。

【0014】

〔3〕 B) 鉄アレーン錯体化合物を含む光重合開始剤組成物が、前記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする〔1〕又は〔2〕記載の画像形成方法。

【0015】

〔4〕 B) 鉄アレーン錯体化合物を含む光重合開始剤組成物が、前記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする〔1〕又は〔2〕記載の画像形成方法。

【0016】

〔5〕 A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を有することを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれか1項記載の画像形成方法。 10

【0017】

〔6〕 A) 付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体が、分子内に三級アミノ基を有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を有する化合物の反応生成物であることを特徴とする〔5〕記載の画像形成方法。

【0018】

〔7〕 430nm以下の波長を有するレーザー光が1ns以下の幅の超短パルスを有するレーザーであることを特徴とする〔1〕～〔6〕のいずれか1項記載の画像形成方法。

【0019】

〔8〕 〔1〕～〔7〕のいずれか1項記載の画像形成方法に用いられることを特徴とする感光性平版印刷版。 20

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係わる化合物、画像形成方法等について説明する。

【0021】

〔安全光・感度規定〕

本発明の黄色安全光は、450nm以下の波長をカットした蛍光灯が好ましい。これは従来のPS版を取り扱う際に用いられているものであり、CTPにおいても全く変わらない環境で作業出来ることがこのましい。この場合には市販の黄色蛍光灯を用いることができ、具体的には、松下電器社製ナショナルカラー蛍光灯 純黄色 FLR40S・Y-F/Mを使用することが出来る。 30

【0022】

なお、明るさとしては作業性と感光性平版印刷版の光カブリ耐性の面から100～400ルクスが好ましい。また、感光性平版印刷版が露光現像処理されるまでに安全光下で扱われる場面としては、段ボール包装からの版の取り出し、プレートセッターのカセットへの装填、プレートセッターへの版の挿入等があり通常は5分以内と考えられるが、予期せぬトラブルが発生した場合に備えて、40分間は放置されても問題ないことが望ましい。なお、ここで問題ないというのは、感光性平版印刷版を安全光下で扱ったのち、露光現像処理を施した後、現像インキを用いてインキ盛を行なった場合に非画像部にインキの付着が全く認められない状態のことをいう。 40

【0023】

〔露光用レーザー〕

本発明の感光性平版印刷版は、紫外光領域のレーザー、その中でも390～430nm、特には400～420nmの波長領域で安定的に発振できる青紫色の半導体レーザーで露光される。具体的には、AlGaInN半導体レーザー（市販InGaIn系半導体レーザー400～410nm、5～30mW）が波長特性、コストの面で好ましい。

【0024】

さらに本発明の効果を高めるために、1ns以下の幅の超短パルスを有するレーザーを用いることが出来る。

## 【0025】

これも好ましくは半導体レーザーが用いられる。数ナノ秒～数ピコ秒の時間幅を有するレーザー光パルスを生成することについては、文献で、特にモード結合の手法が知られている（例えば「P. W. Milonni & J. H. Eberly "Lasers", Wiley, New York, NY, 1988」参照）。この種の手法は、短い光インパルスを生成するダイオードレーザにも利用できる（例えば「P. Vasil'ev, "Ultrafast Diodelasers" Artechhouse Inc. 1995」参照）。

## 【0026】

使用するレーザーの総出力については、出力を安定して出すために30mW以上が好ましく、50mW以上がさらに好ましい。このレーザーは単体で用いてもよいし、複数個を光ファイバーなどにより同軸化させたものでもよい。なお、複数個使用した場合のレーザー出力は合計した出力を基準に考えてよい。

## 【0027】

記録時間を短縮するため、画像形成可能な最小露光量は $100\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下である必要があるが、 $50\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $35\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下が更に好ましい。尚、下限は小さい程好ましいが、通常 $1\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以上であり、実用的には、 $2.5\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以上である。

## 【0028】

〔現像処理液〕

（界面活性剤）

本発明に用いられる現像処理液に使用するノニオン活性剤は一般式（N）で表される化合物である。

## 【0029】

R<sub>1</sub>は炭素数が4～30のアルキル基が好ましい。炭素数が4より少ないと十分な疎水性が得られず界面活性剤としての性能を得られない。30より多いと疎水性が高くなり水に難溶になり現像液としての性能が得られなくなる。プロピレンオキシド部のnは1～3が好ましい。エチレンオキシド部は親水性基としての効果を有しており、mは1～100が好ましく、水溶性が得られる様に適宜付加数を選択することができるが、特に10～50が好ましい。

## 【0030】

具体的には、（N）-1～（N）-5が好ましい。

## 【0031】

〔化1〕

10

20

30

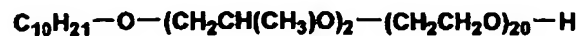
(N)-1



(N)-2

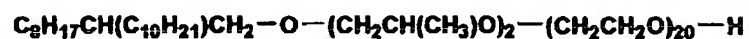


(N)-3



10

(N)-4



(N)-5



20

【 0 0 3 2 】

本発明ではアニオン性界面活性剤を併用することが好ましく、エチレンオキシド基を有するアニオン性界面活性剤が好ましい。

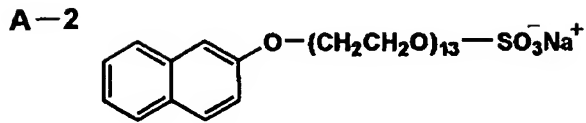
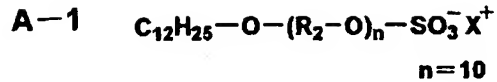
【 0 0 3 3 】

具体的には、A-1～A-4に示す如きものがある。

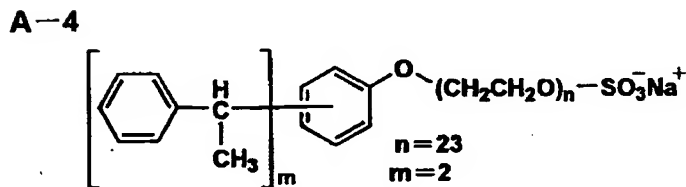
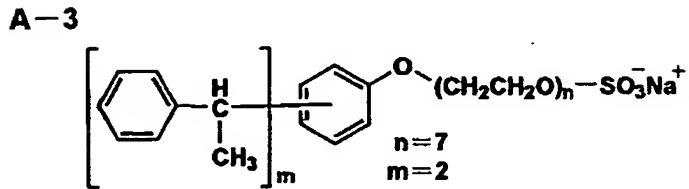
【 0 0 3 4 】

【化2】





10



20

## 【0035】

またさらに、本発明ではノニオン性高分子界面活性剤を併用することが好ましく、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールブロック共重合体が特に好ましい。

## 【0036】

30

具体的には、P-1～P-5の如きものがある。

## 【0037】

## 【化3】

	分子量	P0E付加比率	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O分子量
P-1	1670	40	1000
P-2	3330	40	2000
P-3	10000	80	2000
P-4	10000	70	3000
P-5	13000	70	3900

40

## 【0038】

上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせ使用することができ、現像液中に0.001～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%の範囲で添加されるのが好ましい。

## 【0039】

(アルカリ剤等)

本発明の処理方法に用いられる現像液および補充液の成分としては、珪酸、磷酸、炭酸、

50

硼酸、フェノール類、糖類、オキシム類およびフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することが好ましい。

【0040】

pHは8.5より高く、13.0未満の範囲であるアルカリ性水溶液であることが好ましい。さらに好ましくはpH8.5～12.5である。

【0041】

これらのうちフェノール類、糖類、オキシム類およびフッ素化アルコール類の如き弱酸性物質としては、解離指数(pKa)が10.0～13.2のものが好ましい。このような酸としては、Pergamon Press社発行のIONISATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONなどに記載されているものから選ばれ、具体的には、サリチル酸(同13.0)、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(同12.84)、カテコール(同12.6)、没食子酸(同12.4)、スルホサリチル酸(同11.7)、3,4-ジヒドロキシスルホン酸(同12.2)、3,4-ジヒドロキシ安息香酸(同11.94)、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン(同11.82)、ヒドロキノン(同11.56)、ピロガロール(同11.34)、o-クレゾール(同10.33)、レゾルソノール(同11.27)、p-クレゾール(同10.27)、m-クレゾール(同10.09)などのフェノール性水酸基を有するフェノール類が挙げられる。

【0042】

糖類としてはアルカリ中でも安定な非還元糖が好ましく用いられる。かかる非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体および糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも本発明に好適に用いられる。トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また糖アルコールとしてはD、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシットおよびアロズルシットなどが挙げられる。

【0043】

更に二糖類の水素添加で得られるマルチトールおよびオリゴ糖の水素添加で得られる還元体(還元水あめ)が好適に用いられる。更には、2-ブタノンオキシム(同12.45)、アセトキシム(同12.42)、1,2-シクロヘプタンジオンオキシム(同12.3)、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム(同12.10)、ジメチルグリオキシム(同11.9)、エタンジアミドジオキシム(同11.37)、アセトフェノンオキシム(同11.35)などのオキシム類、例えば2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール-1(同12.74)、トリフルオロエタノール(同12.37)、トリクロロエタノール(同12.24)などのフッ素化アルコール類が挙げられる。他にも、ピリジン-2-アルデヒド(同12.68)、ピリジン-4-アルデヒド(同12.05)などのアルデヒド類、アデノシン(同12.56)、イノシン(同12.5)、グアニン(同12.3)、シトシン(同12.2)、ヒポキサンチン(同12.1)、キサンチン(同11.9)などの核酸関連物質、他に、ジエチルアミノメチルスルホン酸(同12.32)、1-アミノ-3,3,3-トリフルオロ安息香酸(同12.29)、イソプロピリデンジスルホン酸(同12.10)、1,1-エチリデンジホスホン酸(同11.54)、1,1-エチリデンジスルホン酸1-ヒドロキシ(同11.52)、ベンズイミダゾール(同12.86)、チオベンジアミド(同12.8)、ピコリンチオアミド(同12.55)、バルビツル酸(同12.5)などの弱酸が挙げられる。これらの酸性物質は単独でも、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの酸性物質の中で好ましいのは、珪酸、磷酸、炭酸、スルホサリチル酸、サリチル酸及び非還元糖の糖アルコールとサッカロースであり、特に珪酸、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0044】

これらの酸性物質の現像液中に占める割合は0.1～30質量%が好ましく、更に好ましくは、1～20質量%である。この範囲以下では十分な緩衝作用が得られず、またこの範囲以上の濃度では、高濃縮化し難く、また原価アップの問題が出てくる。これらの酸に組み合わせる塩基としては、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムが好適に用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。

## 【0045】

現像液のpHが8.5未満の場合、このような現像液で現像可能な感光性平版印刷版から得られる印刷版の画像部は物理的に脆弱であり、印刷中の摩耗が早く十分な耐刷力が得られない。また、その画像部は化学的にも弱く、印刷中にインキ洗浄溶剤やプレートクリーナー等で拭いた部分の画像がダメージを受け、その結果、十分な耐薬品性が得られない。pHが12.5を越える様な高pHの現像液は皮膚や粘膜へ付着した場合の刺激性が強く、取扱いには十分な注意を必要とし好ましくない。

## 【0046】

その他として、例えば、珪酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸リチウム、メタ珪酸アンモニウム、磷酸三カリウム、磷酸三ナトリウム、磷酸三リチウム、磷酸三アンモニウム、磷酸二カリウム、磷酸二ナトリウム、磷酸二リチウム、磷酸二アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素アンモニウム、硼酸カリウム、硼酸ナトリウム、硼酸リチウム、硼酸アンモニウム等があげられ、予め形成された塩の形で加えられてもよい。この場合も、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムをpH調整に加えることができる。

## 【0047】

また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も組み合わせ用いられる。もっとも好ましいものとして珪酸カリウム及び珪酸ナトリウムがあげられる。珪酸塩の濃度は、SiO<sub>2</sub>濃度換算で1.0～3.0質量%が好ましい。また、SiO<sub>2</sub>とアルカリ金属Mのmol比(SiO<sub>2</sub>/M)が、0.25～2の範囲であればなお好ましい。

## 【0048】

尚、本発明で言う現像液とは現像のスタート時に使用される未使用の液だけでなく、感光性平版印刷版の処理によって低下する液の活性度を補正するために補充液が補充され、活性度が保たれた液(いわゆるランニング液)を含む。補充液は従って、現像液より活性度(アルカリ濃度)が高い必要があるので補充液のpHは13.0を超えていてもよい。

## 【0049】

## (現像安定化剤)

本発明に用いられる現像液および補充液には、好ましくは種々現像安定化剤が用いられる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオン性ポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質がある。更に、特開昭59-84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60-111246号公報記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合

型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報記載の質量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

#### 【0050】

(有機溶剤)

現像液および現像補充液には更に必要により有機溶剤が加えられるのが好ましい。かかる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10質量%以下のものが適しており、好ましくは5質量%以下のものから選ばれる。 10

#### 【0051】

例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。有機溶剤の含有量は使用液の総質量に対して0.1~5質量%であるが、実質的に含まれないことが好ましく、全く含まれないことが特に好ましい。ここで実質的に含まれないとは1質量%以下であることを示す。 20

#### 【0052】

(還元剤)

本発明に用いられる現像液および補充液には必要に応じて還元剤が加えられる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型感光性平版印刷版を現像する際に有効である。好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノ、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05~5質量%の範囲で含有される。 30

#### 【0053】

(有機カルボン酸)

本発明に用いられる現像液および補充液には必要に応じて更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6~20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8~12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩ま 40 50

たはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1質量%より低いと効果が十分でなく、また10質量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1～10質量%であり、よりこのましくは0.5～4質量%である。

#### 【0054】

(その他の添加剤)

本発明に用いられる現像液および補充液には現像性能を高めるために前記の他に以下のような添加剤を加えることができる。例えば特開昭58-75152号公報記載のNaCl、KCl、KBr等の中性塩、特開昭59-121336号公報記載の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 等の錯体、特開昭56-142258号公報記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ナトリウムの共重合体等の両性高分子電解質、特開昭59-75255号公報記載のSi、Ti等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号公報記載の有機硼素化合物等が挙げられる。本発明に用いられる現像液および補充液には更に必要に応じて、防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤などを含有させることもできる。消泡剤としては例えば、特開平2-244143号公報記載の鉱物油、植物油、アルコール、界面活性剤、シリコン等が挙げられる。硬水軟化剤としては例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、エチレンジアミンジコハク酸、メチルイミノジ酢酸、 $\beta$ アラニンジ酢酸、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸および1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレンテトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)および1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。このような硬水軟化剤はそのキレート化力と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に0.01～5質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液および補充液の残余の成分は水である。得られた現像液の電導度は5～50mSの範囲であることがより好ましい。

#### 【0055】

(濃縮液)

本発明に用いられる現像液および補充液は使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は各成分が分離や析出を起こさない程度が適当であるが、必要により可溶化剤を加えることが好ましい。かかる可溶化剤としては、特開平6-32081号公報記載のトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸およびそれらのアルカリ金属塩等のいわゆるヒドロトロップ剤が好ましく用いられる。濃縮液の水の含有量をさらに減らし、固形状もしくはペースト状にすることもできる。この場合、一旦現像液にしてから蒸発乾固しても良いが、好ましくは複数の素材を混ぜ合わせる際に水を加えず、または少量の水を加える方法で素材を混ぜ合わせることで濃縮状態とする方法が好ましい。また、この現像液濃縮物は、特開昭51-61837号、特開平2-109042号、特開平2-109043号、特開平3-39735号、特開平5-142786号、特開平6-266062号、特開平7-13341号の各公報等に記載された従来よく知られた方法にて顆粒状、錠剤とすることができる。固形状もしくはペースト状の現像液濃縮物に含まれる素材は、通常の感光性平版印刷版の現像液に用いられる成分を使用することができるが、水で希釈してももとに

戻らないものは含まない方が好ましい。たとえば、珪酸塩は水分が低くなると石化し水に溶けにくくなるので、珪酸塩の代わりに後述の炭酸塩、磷酸塩、有機酸塩等を含むことが好ましい。

#### 【0056】

これらの現像液の濃縮液もしくは固形状もしくはペースト状の濃縮物は、素材種や素材配合比等の異なる複数のパートに分けても良い。これらの濃縮した現像液濃縮物は、現像前に水で所定の濃度に希釈した後現像に使用することが好ましい。またこの現像液濃縮液または濃縮物を現像補充液として用いる場合は、所定の濃度に水で希釈した後、使用中の現像液に投入することが最も好ましいが、所定の濃度より濃い濃度や、所定の濃度に希釈せずそのまま使用中の現像液に投入することも可能である。所定の濃度より濃い濃度や、所定の濃度に希釈せずそのまま現像液濃縮物を使用中の現像液に投入する際は、同じタイミングまたは別のタイミングで使用中の現像液に直接別途に水を添加しても良い。

10

#### 【0057】

##### 〔自動現像機〕

本発明に用いる自動現像機は、好ましくは現像浴に自動的に補充液を必要量補充する機構が付与されており、好ましくは一定量を超える現像液は、排出する機構が付与されており、好ましくは現像浴に自動的に水を必要量補充する機構が付与されており、好ましくは、通版を検知する機構が付与されており、好ましくは通版の検知をもとに版の処理面積を推定する機構が付与されており、好ましくは通版の検知および／または処理面積の推定をもとに補充しようとする補充液および／または水の補充量および／または補充タイミングを制御する機構が付与されており、好ましくは現像液の温度を制御する機構が付与されており、好ましくは現像液のpHおよび／または電導度を検知する機構が付与されており、好ましくは現像液のpHおよび／または電導度をもとに補充しようとする補充液および／または水の補充量および／または補充タイミングを制御する機構が付与されている。また、現像工程後に水洗工程がある場合、使用後の水洗水を現像濃縮液、現像補充液の濃縮液の希釈水として用いることができる。

20

#### 【0058】

本発明に用いる自動現像機は、現像工程の前に前処理液に版を浸漬させる前処理部を有してもよい。この前処理部は、好ましくは版面に前処理液をスプレーする機構が付与されており、好ましくは前処理液の温度を25℃～55℃の任意の温度に制御する機構が付与されており、好ましくは版面をローラー状のブラシにより擦る機構が付与されている。またこの前処理液としては、水などが用いられる。

30

#### 【0059】

##### 〔後処理〕

かかる組成の現像液で現像処理された版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明のPS版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができ、例えば、現像後→水洗→界面活性剤を含有するリンス液処理や現像→水洗→フィニッシャー液による処理がリンス液やフィニッシャー液の疲労が少なく好ましい。更にリンス液やフィニッシャー液を用いた向流多段処理も好ましい態様である。これらの後処理は、一般に現像部と後処理部とからなる自動現像機を用いて行われる。後処理液は、スプレーノズルから吹き付ける方法、処理液が満たされた処理槽中を浸漬搬送する方法が用いられる。また、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃液を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の後処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平版印刷版は、オフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

40

#### 【0060】

##### 〔ガム液〕

50

ガム液は現像液のアルカリ成分除去のため酸や緩衝剤を添加することが好ましく、その他に親水性高分子化合物、キレート剤、潤滑剤、防錆剤及び可溶化剤等を添加することができる。ガム液に親水性高分子化合物を含む場合は現像後の版の傷や汚れを防ぐ保護剤としての機能も付加される。

#### 【0061】

本発明に用いられるガム液中に界面活性剤を添加することにより塗布層の面状等が良化する。使用できる界面活性剤としてはアニオン界面活性剤及び／又はノニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、アニオン型界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、ポリオキシエチレンアリールエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンナフチルエーテルスルホン酸塩、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硝酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硝酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。これらの中でもジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類及びアルキルナフタレンスルホン酸塩類が特に好ましく用いられる。

#### 【0062】

又、ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド等が挙げられる。その中でもポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマー類等が好ましく用いられる。又、弗素系、シリコン系のアニオン、ノニオン界面活性剤も同様に使用することができる。これら界面活性剤は2種以上併用することもできる。例えば互いに異なる2種以上を併用することもできる。例えば互いに異なる2種以上のアニオン界面活性剤の併用やアニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤の併用が好ましい。上記界面活性剤の使用量は特に限定する必要はないが、好ましくは後処理液の0.01~20質量%である。

#### 【0063】

本発明に用いられるガム液には、上記成分の他必要により潤滑剤として多価アルコール、アルコール及び脂肪酸炭化水素を用いることができる。

#### 【0064】

多価アルコールの内、好ましい具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等が挙げられ、アルコールとしては、

プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール等のアルキルアルコール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール及びフェニルアミノエチルアルコール等の芳香環を有するアルコールが挙げられる。

【0065】

脂肪族炭化水素としては、例えば、*n*-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルプタノール、*n*-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ノナノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、*n*-デカノール、ウンデカノール、*n*-ドデカノール、トリメチルノニルアルコール、テトラデカノール、ヘプタデカノール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2, 4-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナジオール、1, 10-デカンジオール等が挙げられる。これらの潤滑剤の含有量は、組成物中に0.1~50質量%、より好ましくは0.5~3.0質量%が適当である。

10

【0066】

上記成分の他必要により潤滑剤としてエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン等が好適に用いられる。これらの湿潤剤は単独で用いてもよいが、2種以上併用してもよい。一般に、上記湿潤剤は1~25質量%の量で使用するのが好ましい。

【0067】

皮膜形成性を向上させる目的で種々の親水性高分子を含有することができる。この様な親水性高分子としては従来よりガム液に使用し得るとされるものであれば好適に使用できる。例えば、アラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びその共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

20

【0068】

本発明に用いられるガム液は、一般的には酸性領域pH3~6の範囲で使用する方が有利である。pHを3~6にするためには一般的には後処理液中に鉱酸、有機酸又は無機塩等を添加して調節する。その添加量は0.01~2質量%が好ましい。例えば鉱酸としては硝酸、硫酸、リン酸及びメタリン酸等が挙げられる。

30

【0069】

又、有機酸としては、クエン酸、酢酸、蔞酸、マロン酸、p-トルエンスルホン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、レブリン酸、フィチン酸及び有機ホスホン酸等が挙げられる。更に無機塩としては、硝酸マグネシウム、第1リン酸ナトリウム、第2リン酸ナトリウム、硫酸ニッケル、ヘキサメタン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等が挙げられる。鉱酸、有機酸又は無機塩等の少なくとも1種もしくは2種以上を併用してもよい。

【0070】

本発明に用いられるガム液には、防腐剤、消泡剤等を添加することができる。例えば防腐剤としてはフェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4-イソチアゾリン-3-オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン-3-オン、ベンズトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピリジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体等が挙げられる。好ましい添加量は、細菌、カビ、酵母等に対して、安定に効力を発揮する量であって、細菌、カビ、酵母の種類によっても異なるが、使用時の版面保護剤に対して0.01~4質量%の範囲が好ましく、又種々のカビ、殺菌に対して効力のある様に2種以上の防腐剤を併用することが好ましい。又、消泡剤としてはシリコン消泡剤が好ましい。その中で乳化分散型及び可溶化等が何れも使用できる。好ましくは使用時のガム液に対して0.01~1.0質量%の範囲が最適である。

40

50



## 【0071】

更にキレート化合物を添加してもよい。好ましいキレート化合物としては、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのナトリウム塩；エチレンジアミンジコハク酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1，1-ジオホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩等の様な有機ホスホン酸類或いはホスホノアルカントリカルボン酸類を挙げることが出来る。上記キレート剤のナトリウム塩、カリウム塩の代わりに有機アミンの塩も有効である。これらキレート剤はガム液組成中に安定に存在し、印刷性を阻害しないものを選ばれる。添加量としては使用時のガム液に対して0.001～1.0質量%が適当である。

10

## 【0072】

上記成分の他、必要により感脂化剤も添加することができる。例えばテレピン油、キシレン、トルエン、ローヘプタン、ソルベントナフサ、ケロシン、ミネラルスピリット、沸点が120～250℃の石油留分等の炭化水素類、例えばジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ジノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸ジエステル剤、例えばジオクチルアジペート、ブチルグリコールアジペート、ジオクチルアゼレート、ジブチルセバケート、ジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルセバケート等の脂肪族二塩基酸エステル類、例えばエポキシ化大豆油等のエポキシ化トリグリセリド類、例えばトリクレジルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリスクロルエチルフォスフェート等のリン酸エステル類、例えば安息香酸ベンジル等の安息香酸エステル類等の凝固点が15℃以下で、1気圧下での沸点が300℃以上の可塑剤が含まれる。

20

## 【0073】

更にカプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ヘラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、イソ吉草酸等の飽和脂肪酸とアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、ニルカ酸、プテシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、イワシ酸、タリリン酸、リカン酸等の不飽和脂肪酸も挙げられる。より好ましくは50℃において液体である脂肪酸であり、更に好ましくは炭素数が5～25であり、最も好ましくは炭素数が8～21である。これらの感脂化剤は1種もしくは2種以上併用することもできる。使用量として好ましい範囲はガムの0.01～1.0質量%、より好ましい範囲は0.05～5質量%である。

30

## 【0074】

上記の様な感脂化剤は、ガムを乳化分散型としておき、その油相として含有させてもよく、又可溶化剤の助けを借りて可溶化してもよい。

40

## 【0075】

本発明において、ガム液の固型分濃度は5～30g/lが好ましい。ガム膜厚量は自現機のスクイズ手段の条件で制御できる。本発明において、ガム塗布量は1～10g/m<sup>2</sup>が好ましい。ガム塗布量は10を越えると、短時間で乾燥するためには、版面を非常に高温にする必要があり、コスト上、安全上不利であり、また本発明の効果が十分に得られない。1g/m<sup>2</sup>を下回ると、均一塗布が難しくなり、安定した処理性が得られない。

## 【0076】

本発明において、ガム液の塗布終了から乾燥開始までの時間は3秒以下であることが好ましい。更に好ましくは2秒以下であり、この時間が短いほどインキ着肉性が向上する。

50

## 【0077】

本発明において、乾燥時間は1～5秒が好ましい。乾燥時間が5秒以上の時は本発明の効果が得られない。乾燥時間が1秒以下の場合には、感光性平版印刷版を十分に乾燥するために、版面を非常に高温にする必要があり、安全上、コスト上好ましくない。

## 【0078】

本発明において、乾燥方式としては、温風ヒーター、遠赤外線ヒーターなど公知の乾燥方式を用いることができる。

## 【0079】

乾燥工程では、ガム液中の溶媒が乾燥される必要がある。そのために十分な、乾燥温度とヒーター容量を確保する必要がある。乾燥に必要な温度は、ガム液の成分によって異なるが、溶媒が水であるガム液の場合は、通常乾燥温度は55℃以上であることが好ましい。ヒーター容量は乾燥温度よりも重要で有る場合が多く、その容量は温風乾燥方式の場合は2.6kW以上が好ましい。容量は大きい程よいが、コストとのバランスで2.6～7kWが好ましい。

## 【0080】

## 〔現像前水洗水〕

本発明において、現像前の洗浄工程で用いる洗浄液は通常水であるが、必要に応じて以下の添加剤を加えることができる。

## 【0081】

キレート剤としては、金属イオンと配位結合してキレート化合物を形成する化合物を用いる。エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、エチレンジアミンジコハク酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ニトリオトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジオホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、そのカリウム塩、そのナトリウム塩、ホスホノアルカントリカルボン酸、エチレンジアミンジコハク酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩等が挙げられる。これらのキレート剤はカリウム塩及びナトリウム塩の代わりに有機アミン塩を有するものも有効である。

## 【0082】

キレート剤の添加量は0～3.0質量%の範囲が適当である。

界面活性剤としては、アニオン、ノニオン、カチオン及び両性の何れの界面活性剤も用いることができるが、アニオン又はノニオン界面活性剤が好ましい。好ましい界面活性剤の種類はオーバーコート層や感光層の組成によって異なり、一般にオーバーコート層素材の溶解促進剤となり、感光層成分の溶解性が小さいものが好ましい。

## 【0083】

アニオン界面活性剤としては、脂肪酸塩類、アピチエン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム類、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ヒマシ油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル磷酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル磷酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分ケン化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。

## 【0084】

ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキエイプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、イエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリイグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N，N－ビス－ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノキシド等が挙げられる。

10

## 【0085】

界面活性剤の好ましい添加量は0～10質量%である。また、界面活性剤に消泡剤を併用することもできる。

## 【0086】

防腐剤としては、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、デヒドロ酢酸ナトリウム、4－イソチアゾリン－3－オン誘導体、ベンゾイソチアゾリン－3－オン、ベンゾトリアゾール誘導体、アミジングアニジン誘導体、四級アンモニウム塩類、ピロジン、キノリン、グアニジン等の誘導体、ダイアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール、オキサジン誘導体等が挙げられる。

20

## 【0087】

本発明の洗浄方法において、現像前洗浄に用いる洗浄液は温度を調節して用いることが好ましく、該温度は10～60℃の範囲が好ましい。洗浄の方法は、スプレー、ディップ、塗布等公知の処理液供給技術を用いることができ、適宜ブラシや絞りロール、ディップ処理における液中シャワーなどの処理促進手段を用いることができる。

## 【0088】

本発明において、現像前洗浄工程終了後直ちに現像処理を行ってもよく、また、現像前洗浄工程の後に乾燥させてから現像処理を行ってもよい。現像工程の後には、水洗、リンス、ガム引き等公知の後処理を行うことができる。一度以上使用した現像前水洗水は、現像後の水洗水やリンス液、ガム液に再使用することができる。

30

## 【0089】

次に、本発明に係わる感光性平版印刷版について説明する。

## 〔支持体〕

本発明に係る支持体は、親水性表面を有する、例えばアルミニウム、ステンレス、クロム、ニッケル等の金属板、また、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムに前述の金属薄膜をラミネートまたは蒸着したもの等が使用でき、また、ポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム等の表面に親水化処理を施したもの等が使用できるが、アルミニウム支持体が好ましく使用され、この場合、純アルミニウムまたはアルミニウム合金であってもかまわない。

## 【0090】

支持体のアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金等が用いられる。

40

## 【0091】

本発明に係る支持体は、粗面化（砂目立て処理）するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。また、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等

50

のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。

【0092】

上記の粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電気化学的方法等が挙げられるが、酸性媒体中で電気化学的に粗面化することが好ましく、この場合に、機械的に粗面化する方法を組合せてもよい。

【0093】

電気化学的に粗面化する方法としては特に限定されるものではないが、酸性媒体すなわち酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。酸性電解液は、電気化学的に粗面化する方法に通常用いられる酸性電解液を使用することができるが、塩酸系または硝酸系電解液を用いるのが好ましい。この電気化学的粗面化方法については、例えば、特公昭48-28123号公報、英国特許第896,563号明細書、特開昭53-67507号公報に記載されている方法を用いることができる。

【0094】

この粗面化法は、一般には、1～50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、10～30ボルトの範囲から電圧を設定することが好ましい。

【0095】

電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$  の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$  の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ C/dm}^2$  の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$  の範囲から選ぶのが好ましい。

【0096】

この粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$  の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$  の範囲から選ぶことが好ましい。

【0097】

電解液として硝酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には、1～50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、10～30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$  の範囲を用いることができるが、 $20 \sim 100 \text{ A/dm}^2$  の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ C/dm}^2$  の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$  の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$  の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$  の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における硝酸濃度は0.1～5質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、磷酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、シュウ酸等を加えることができる。

【0098】

電解液として塩酸系電解液を用いる場合、一般には、1～50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、2～30ボルトの範囲から選ぶことが好ましい。電流密度は、 $10 \sim 200 \text{ A/dm}^2$  の範囲を用いることができるが、 $50 \sim 150 \text{ A/dm}^2$  の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100 \sim 5000 \text{ C/dm}^2$  の範囲を用いることができるが、 $100 \sim 2000 \text{ C/dm}^2$ 、更には $200 \sim 1000 \text{ C/dm}^2$  の範囲から選ぶことが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10 \sim 50^\circ\text{C}$  の範囲を用いることができるが、 $15 \sim 45^\circ\text{C}$  の範囲から選ぶのが好ましい。電解液における塩酸濃度は0.1～5質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、磷酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、シュウ酸等を加えることができる。

【0099】

上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸またはアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。

表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましい。また、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

#### 【0100】

また、本発明に係る機械的に粗面化する方法も特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径 $0.2 \sim 0.8 \text{ mm}$ のブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。また、例えば、支持体表面に、粒径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の研磨剤粒子を、 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ の間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$  個/ $\text{cm}^2$ の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

#### 【0101】

上記の方法で粗面化した後、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸またはアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましい。アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

#### 【0102】

上記の如くの機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、また、組合せて粗面化してもよいが、組合せて粗面化する方法が好ましい。

#### 【0103】

次に、上記支持体は、陽極酸化処理を行うことができる。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。該陽極酸化処理には、硫酸及び/または燐酸等を $10 \sim 50\%$ の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度 $1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ で電解する方法が好ましく用いられるが、他に、米国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、同3,511,661号明細書に記載されている燐酸を用いて電解する方法、クロム酸、シュウ酸、マロン酸等を1種または2種以上含む溶液を用いる方法等が挙げられる。形成された陽極酸化被覆量は、 $1 \sim 50 \text{ mg/dm}^2$ が適当であり、好ましくは $10 \sim 40 \text{ mg/dm}^2$ である。陽極酸化被覆量は、例えばアルミニウム板を燐酸クロム酸溶液（燐酸85%液：35 ml、酸化クロム（IV）：20 gを1 Lの水に溶解して作製）に浸漬し、酸化被膜を溶解し、板の被覆溶解前後の質量変化測定等から求められる。

#### 【0104】

陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

#### 【0105】

##### 〔光重合開始剤組成物〕

本発明の感光性組成物中には光重合開始剤組成物を含有し、光重合開始剤として鉄アレーン錯体化合物が用いられる。鉄アレーン錯体化合物はシクロペンタジエン誘導体と芳香族性を有するアレーン化合物で鉄原子をサンドイッチした構造の錯体の総称であり、特開昭59-219307号公報に記載される化合物等が挙げられるが、更に好ましい具体例としては、 $\eta$ -ベンゼン-（ $\eta$ -シクロペンタジエニル）鉄ヘキサフルオロホスフェート、 $\eta$ -クメン-（ $\eta$ -シクロペンタジエニル）鉄ヘキサフルオロホスフェート、 $\eta$ -フルオ

10

20

30

40

50

レンー（ $\eta$ -シクロペンタジエニル）鉄ヘキサフルオロホスフェート、 $\eta$ -ナフタレンー（ $\eta$ -シクロペンタジエニル）鉄ヘキサフルオロホスフェート、 $\eta$ -キシレンー（ $\eta$ -シクロペンタジエニル）鉄ヘキサフルオロホスフェート、 $\eta$ -ベンゼンー（ $\eta$ -シクロペンタジエニル）鉄テトラフルオロボレート等が挙げられる。

#### 【0106】

その他に任意の光重合開始剤の併用が可能である。例えば J. コーサー（J. Kosar）著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されるようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。更に具体的な化合物は英国特許 1, 459, 563 号明細書に開示されている。

10

#### 【0107】

即ち、併用が可能な光重合開始剤としては、次のようなものを使用することができる。

#### 【0108】

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン-*i*-プロピルエーテル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメトキシ- $\alpha$ -フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-*i*-プロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体； $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物の他、特公昭 59-1281 号、同 61-9621 号ならびに特開昭 60-60104 号の各公報記載のトリアジン誘導体；特開昭 59-1504 号、同 61-243807 号の各公報記載の有機過酸化化合物；特公昭 43-23684 号、同 44-6413 号、同 44-6413 号、同 47-1604 号の各公報ならびに米国特許 3, 567, 453 号明細書記載のジアゾニウム化合物；米国特許 2, 848, 328 号、同 2, 852, 379 号ならびに同 2, 940, 853 号の各明細書記載の有機アジド化合物；特公昭 36-22062b 号、同 37-13109 号、同 38-18015 号ならびに同 45-9610 号の各公報記載の *o*-キノンジアジド類；特公昭 55-39162 号、特開昭 59-14023 号の各公報、ならびに「マクロモレキュルス（Macromolecules）」10 巻、1307 頁（1977 年）記載の各種オニウム化合物；特開昭 59-142205 号の公報記載のアゾ化合物；特開平 1-54440 号公報、ヨーロッパ特許 109, 851 号、同 126, 712 号の各明細書ならびに「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス（J. Imag. Sci.）」30 巻、174 頁（1986 年）記載の金属アレン錯体；（オキソ）スルホニウム有機硼素錯体；「コーディネーション・ケミストリー・レビュー（Coordination Chemistry Review）」84 巻、85~277 頁（1988 年）ならびに特開平 2-182701 号公報記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体；特開平 3-209477 号公報記載の 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体；四臭化炭素、特開昭 59-107344 号公報記載の有機ハロゲン化合物、等がある。

20

30

#### 【0109】

##### 〔酸発生剤〕

本発明の酸発生剤（共開始剤）は、前記一般式（1）で表される構造から選ばれる少なくとも一種の化合物が好ましい。更に該化合物は、前記一般式（2）で表される化合物がより好ましい。

40

#### 【0110】

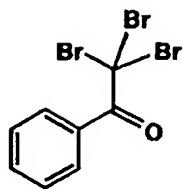
一般式（2）で表される構造の具体的として、BR2 から BR47 の化合物が挙げられる。尚、これらの化合物はハロゲン原子を臭素から塩素に置き換えた化合物も本発明においては好適に用いることができる。

#### 【0111】

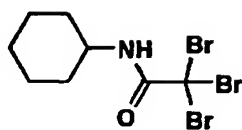
##### 〔化 4〕

50

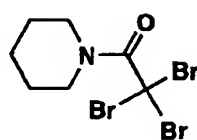
BR1



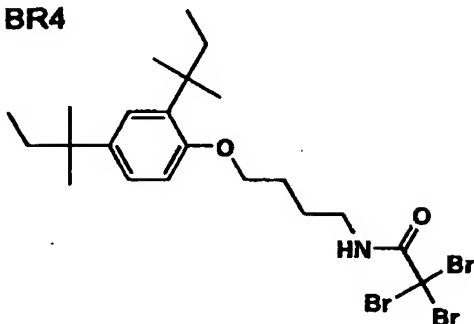
BR2



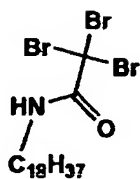
BR3



BR4

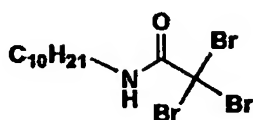


BR5

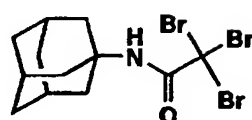


10

BR6

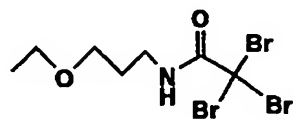


BR7

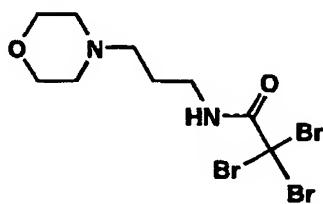


20

BR8

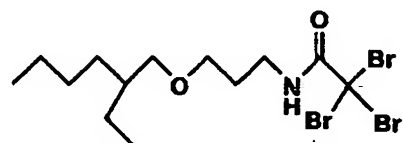


BR9

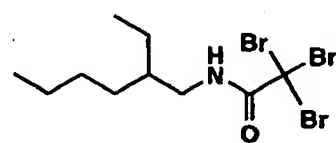


30

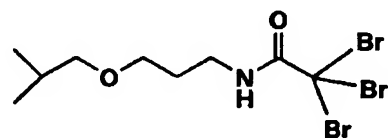
BR10



BR11



BR12

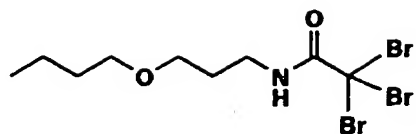


40

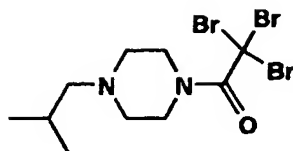
【 0 1 1 2 】

【 化 5 】

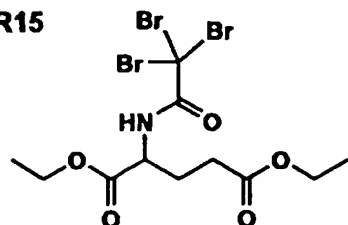
BR13



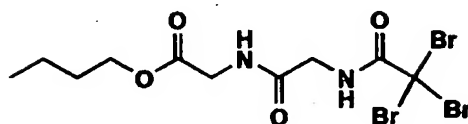
BR14



BR15

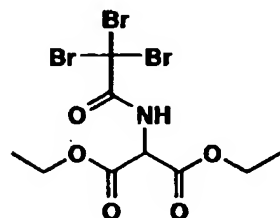


BR16

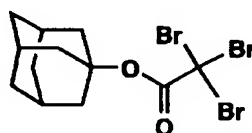


10

BR17

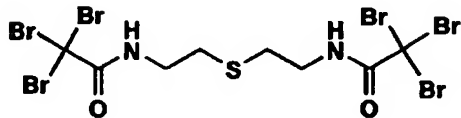


BR18

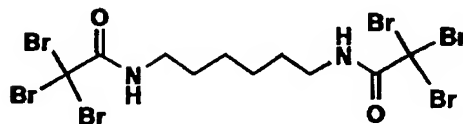


20

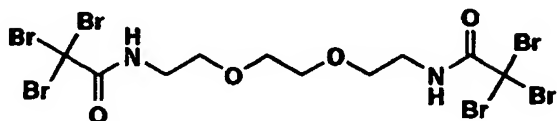
BR19



BR20

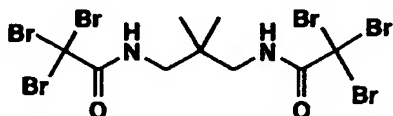


BR21



30

BR22

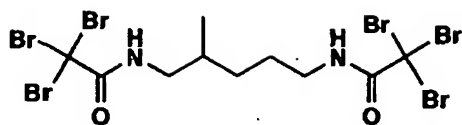


40

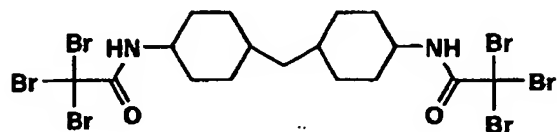
【 0 1 1 3 】  
【 化 6 】



BR23

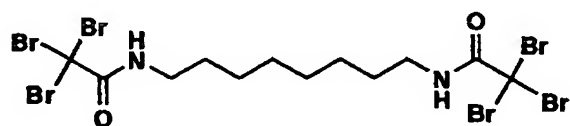


BR24

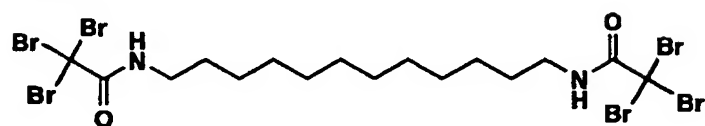


10

BR25

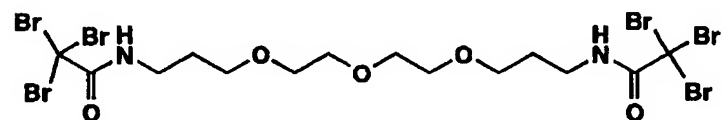


BR26



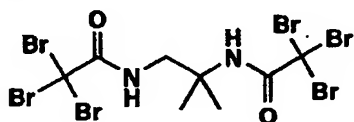
20

BR27

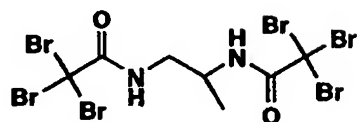


30

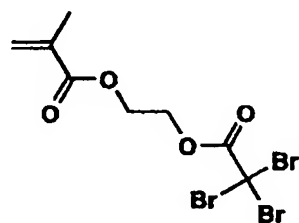
BR28



BR29



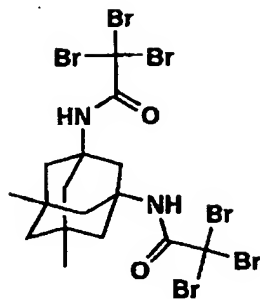
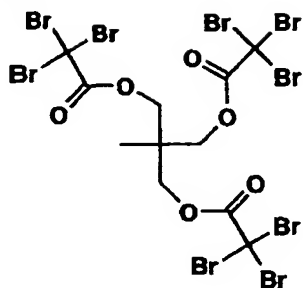
BR30



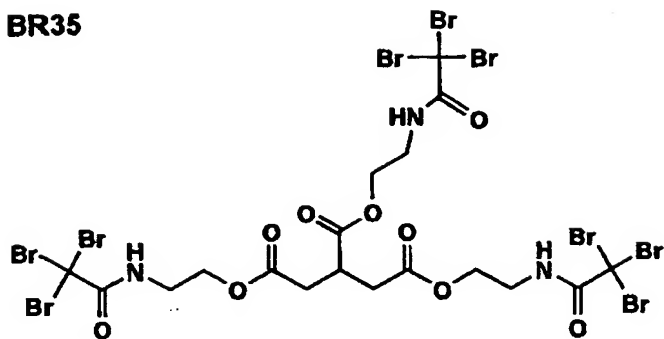
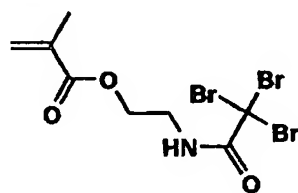
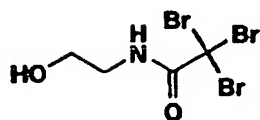
40

【 0 1 1 4 】

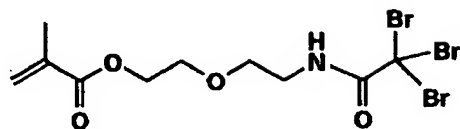
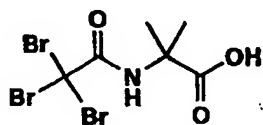
【 化 7 】



10



20

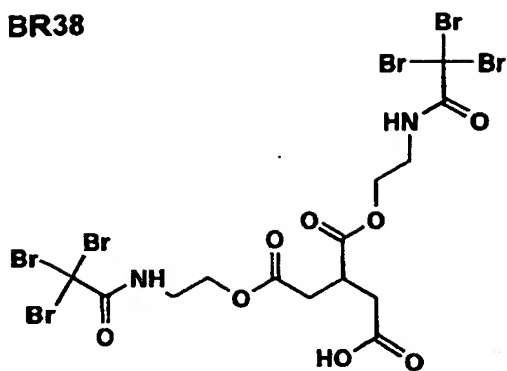


30

【 0 1 1 5 】

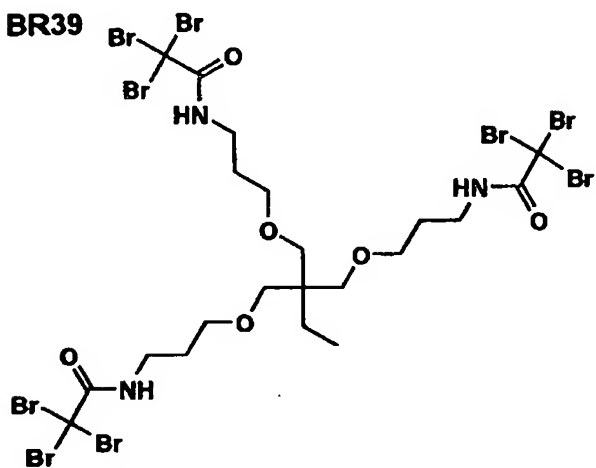
【化 8】

BR38



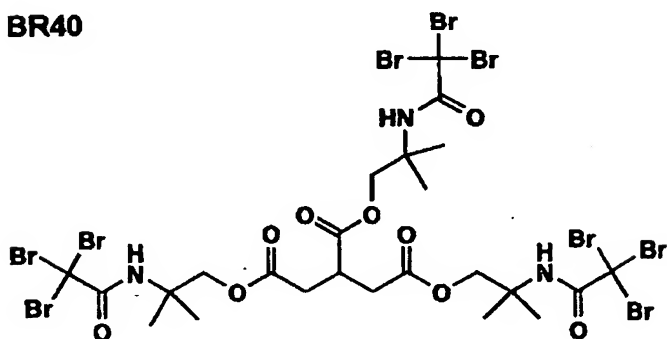
10

BR39



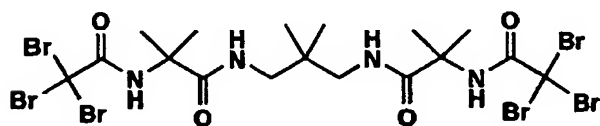
20

BR40



30

BR41

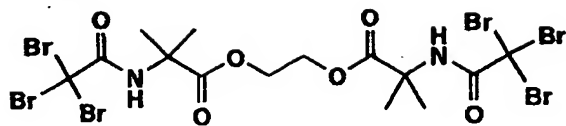


40

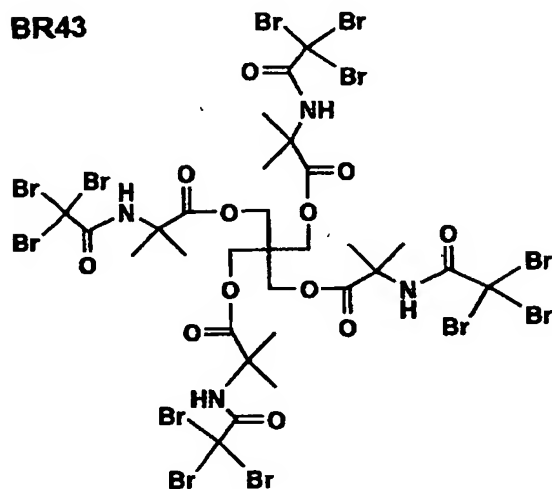
【 0 1 1 6 】

【 化 9 】

BR42



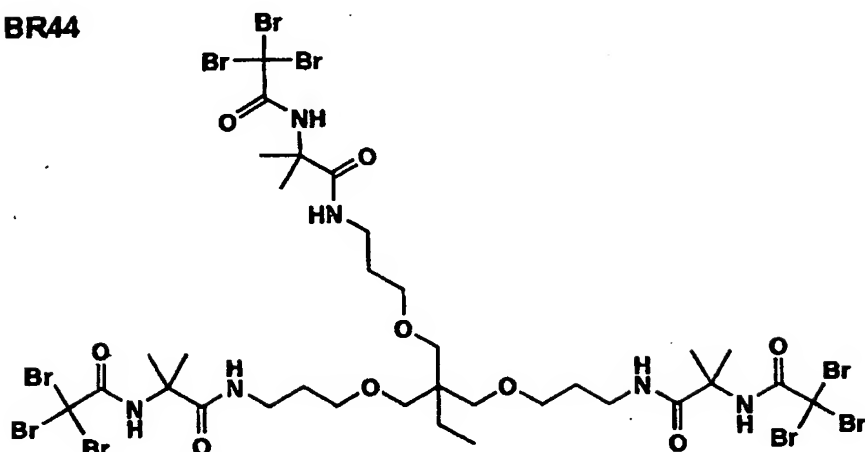
BR43



10

20

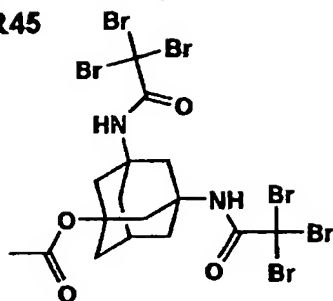
BR44



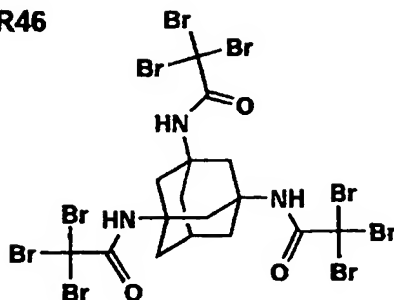
30

【0117】  
【化10】

BR45

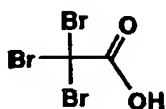


BR46

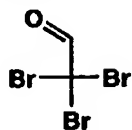


10

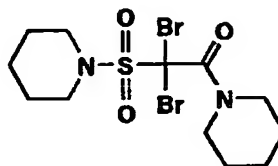
BR47



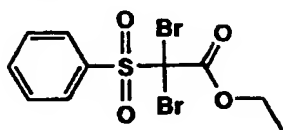
BR48



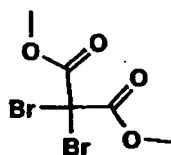
BR49



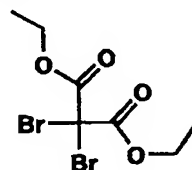
BR50



BR51



BR52

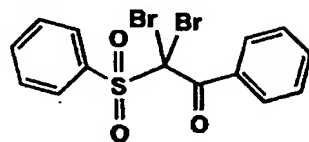


20

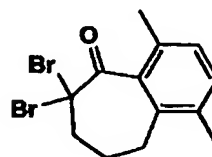
BR53



BR54

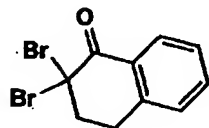


BR55

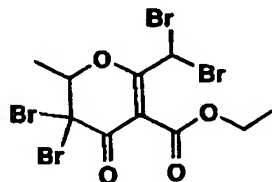


30

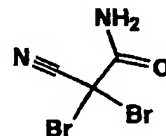
BR56



BR57



BR58

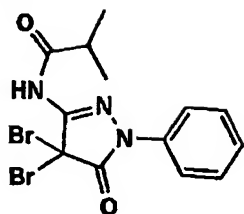


40

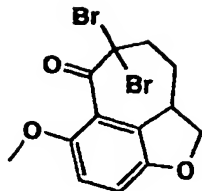
【0118】

【化11】

BR59



BR60

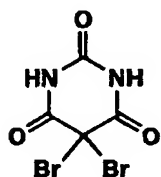


BR61

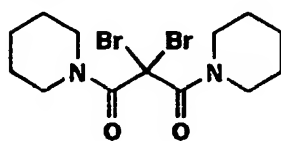


10

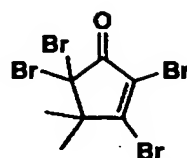
BR62



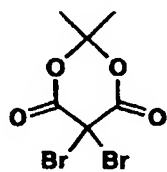
BR63



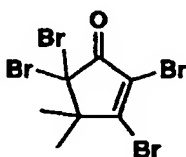
BR64



BR65



BR66



20

## 【0119】

## 〔増感色素〕

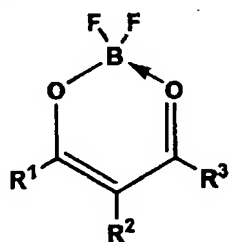
本発明では、390～430nmの間に吸収極大を有する色素を増感色素として用いることが好ましい。上記吸収極大を有する増感色素の例としては、クマリン系化合物、シアニン系化合物、メロシアニン系化合物、2-アシルフェノールジフルオロボレート系化合物、バルビツール系化合物、スチリル系化合物、アゾ系化合物、アクリジン系化合物、ポルフィン系化合物、ピラン系化合物等が挙げられるが、なかでも下記一般式(4)の構造を有する2-アシルフェノールジフルオロボレート系化合物が好ましい。

30

## 【0120】

## 〔化12〕

## 一般式(4)



40

## 【0121】

式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、少なくとも

50

$R^1$  と  $R^2$ 、もしくは  $R^2$  と  $R^3$  が連結し環を形成する。

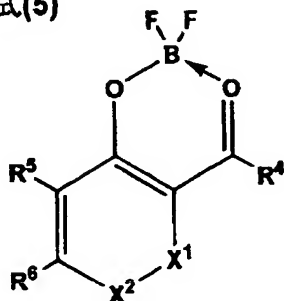
【0122】

さらには、一般式(5)の構造で表される化合物が、より好ましい。

【0123】

【化13】

一般式(5)



10

【0124】

式中、 $R^4$  は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基を表す。 20

【0125】

$R^5$ 、 $R^6$  は連結し、環を形成しうる置換基を表す。

$X^1$ 、 $X^2$  はそれぞれ独立に、 $-CR^7R^8-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^9-$ を表す。

【0126】

$R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよい複素環基を表す。

【0127】

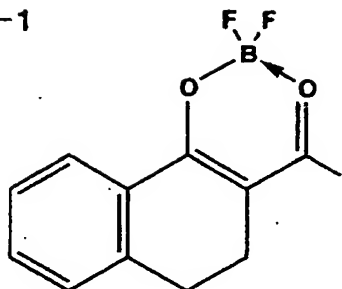
上記化合物の代表例としては下記の如きものがある。

【0128】

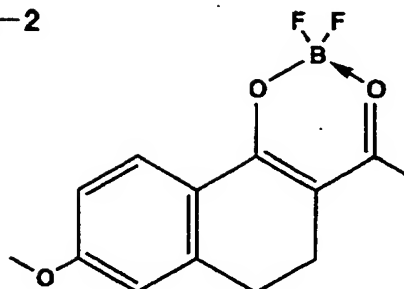
【化14】

30

C-1

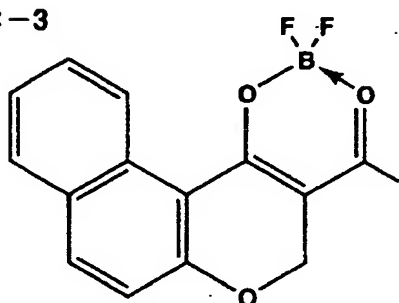


C-2

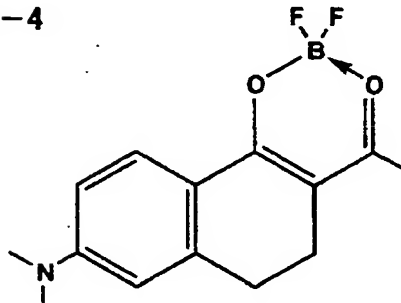


10

C-3

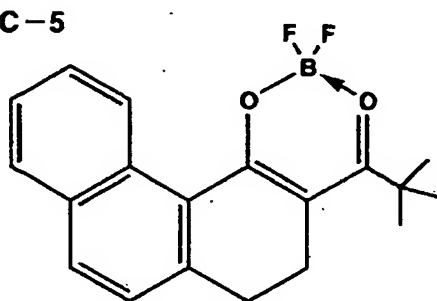


C-4

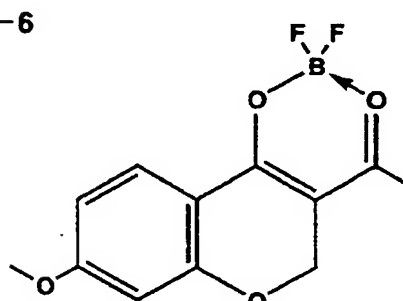


20

C-5



C-6



30

## 【0129】

これら重合開始剤の配合量は特に限定されないが、好ましくは、付加重合又は架橋可能な化合物100質量部に対して0.1～20質量部である。光重合開始剤と増感色素の配合比率は、モル比で1:100～100:1の範囲が好ましい。

## 【0130】

〔付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体〕

これらの本発明に係る付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物には、一般的なラジカル重合性のモノマー類、紫外線硬化樹脂に一般的に用いられる分子内に付加重合可能なエチレン性二重結合を複数有する多官能モノマー類や、多官能オリゴマー類を用いることができる。

40

## 【0131】

該化合物に限定は無いが、好ましいものとして、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1,3-ジオキサンアルコールのε-カプロラクトン付加物のアクリレート、1,3-ジオキソランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレ

50



エートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ハイドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの $\varepsilon$ -カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの $\varepsilon$ -カプロラクトン付加物、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの $\varepsilon$ -カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

#### 【0132】

また、プレポリマーも上記同様に使用することができる。プレポリマーとしては、後述する様な化合物等が挙げることができ、また、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与したプレポリマーも好適に使用できる。これらプレポリマーは、1種又は2種以上を併用してもよいし、上述の単量体及び／又はオリゴマーと混合して用いてもよい。

#### 【0133】

プレポリマーとしては、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレノキサイド、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA/エピクロルヒドリン/(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック/エピクロルヒドリン/(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類、例えば、エチレングリコール/アジピン酸/トリレンジイソシアネート/2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール/トリレンジイソシアネート/2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタルルメタクリレート/キシレンジイソシアネート、1, 2-ポリブタジエングリコール/トリレンジイソシアネート/2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン/プロピレングリコール/トリレンジイソシアネート/2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン/ジイソシアネート/2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコーン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入し

10

20

30

40

50

たアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等のプレポリマーが挙げられる。

【0134】

本発明の感光性組成物には、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸EO（エチレンオキシド）変性ジアクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸変性、ウレタン変性アクリレート等の単量体及び該単量体から形成される構成単位を有する付加重合性のオリゴマー及びプレポリマーを含有することができる。

【0135】

更に、本発明に併用可能なエチレン性単量体として、少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物が挙げられる。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも、（メタ）アクリロイル基を有する限り特に限定はされない。

【0136】

その他に、特開昭58-212994号公報、同61-6649号公報、同62-46688号公報、同62-48589号公報、同62-173295号公報、同62-187092号公報、同63-67189号公報、特開平1-244891号公報等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、p. 286～p. 294に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会、p. 11～65に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に2以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが好ましい。

【0137】

また本発明では、分子内に三級アミノ基を含有する付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体を使用することが好ましい。構造上の限定は特に無いが、水酸基を有する三級アミン化合物を、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリド等で変性したものが好ましく用いられる。具体的には、特開平1-165613号、特開平1-203413号、特開平1-197213号の各公報記載の集合可能な化合物等が好ましく用いられる。

【0138】

さらに本発明では、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物を使用することが好ましい。

【0139】

ここで言う、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールとしては、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-tert-ブチルジエタノールアミン、N,N-ジ（ヒドロキシエチル）アニリン、N,N,N',N'-テトラ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、p-トリルジエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N,N-ビス（2-ヒドロキシプロピル）アニリン、アリルジエタノールアミン、3-（ジメチルアミノ）-1,2-プロパンジオール、3-ジエチルアミノ-1,2-プロパンジオール、N,N-ジ（n-プロピル）アミノ-2,3-プロパンジオール、N,N-ジ（iso-プロピル）アミノ-2,3-プロパンジオール、3-（N-メチル-N-ベンジルアミノ）-1,2-プロパンジオール等が挙げられるが、これに限定されない。

【0140】

ジイソシアネート化合物としては、ブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサン-1,6-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、オクタン-1

10

20

30

40

50

、8-ジイソシアネート、1,3-ジイソシアナートメチルシクロヘキサノン、2,2,4-トリメチルヘキサノール-1,6-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,2-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,5-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、1,3-ジ(イソシアナートメチル)ベンゼン、1,3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン等が挙げられるが、これに限定されない。分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物としては、MH-1からMH-13等の化合物等が挙げられるが、これに限定されない。好ましくは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1,3-ジメタクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート等が挙げられる。

10

#### 【0141】

これらの反応は、通常ジオール化合物、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシル基含有アクリレート化合物の反応で、ウレタンアクリレートを合成する方法と同様に行うことが出来る。

#### 【0142】

また、これらの分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物において具体例を以下に示す。

20

#### 【0143】

M-1: トリエタノールアミン(1モル)、ヘキサノール-1,6-ジイソシアネート(3モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(3モル)の反応生成物  
M-2: トリエタノールアミン(1モル)、イソホロンジイソシアネート(3モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(3モル)の反応生成物

M-3: N-n-ブチルジエタノールアミン(1モル)、1,3-ビス(1-イソシアナート-1-メチルエチル)ベンゼン(2モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート(2モル)の反応生成物

M-4: N-n-ブチルジエタノールアミン(1モル)、1,3-ジ(イソシアナートメチル)ベンゼン(2モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート(2モル)の反応生成物

30

M-5: N-メチルジエタノールアミン(1モル)、トリレン-2,4-ジイソシアネート(2モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1,3-ジメタクリレート(2モル)の反応生成物

この他にも、特開平1-105238号、特開平2-127404号の各公報記載の、アクリレートまたはアルキルアクリレートが用いることが出来る。

#### 【0144】

##### 〔高分子結合剤〕

本発明に用いる感光性平版印刷版は、光重合性感光層に高分子結合剤を含有する。

#### 【0145】

40

本発明の高分子結合剤としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等が使用出来る。また、これらを2種以上併用してもかまわない。

#### 【0146】

好ましくはアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合が好ましい。さらに、高分子結合剤の共重合組成として、(a)カルボキシル基含有モノマー、(b)メタクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

#### 【0147】

50

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と2-ヒドロキシメタクリレートのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。

#### 【0148】

メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステルも挙げられる。

#### 【0149】

さらに、本発明の高分子結合剤は、他の共重合モノマーとして、下記1)~14)に記載のモノマー等を用いる事が出来る。

#### 【0150】

例えば、

1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えばo- (又はp-, m-) ヒドロキシスチレン、o- (又はp-, m-) ヒドロキシフェニルアクリレート等、

2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等、

3) アミノスルホニル基を有するモノマー、例えばm- (又はp-) アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m- (又はp-) アミノスルホニルフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等、

4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えばN-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等、

5) アクリルアミド又はメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ニトロフェニル)アクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等、

6) 弗化アルキル基を含有するモノマー、例えばトリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等、

7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等、

8) ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチ

10

20

30

40

50

レート、安息香酸ビニル等、

9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等、

10) ビニルケトン類、例えばメチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等、

11) オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、i-ブチレン、ブタジエン、イソブレン等、

12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等、

13) シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o- (又は m-, p-) シアノスチレン等、

14) アミノ基を有するモノマー、例えば N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-i-プロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド等、  
がある。

#### 【0151】

さらにこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

さらに、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシ基に、分子内に (メタ) アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合剤として好ましい。

#### 【0152】

分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平 11-271969 号公報に記載のあるエポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。

#### 【0153】

これらの共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定された重量平均分子量が 1~20 万であるものが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。

#### 【0154】

感光層組成物中における高分子重合体の含有量は、10~90 質量%の範囲が好ましく、15~70 質量%の範囲が更に好ましく、20~50 質量%の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。

#### 【0155】

更に樹脂の酸価については 10~150 の範囲で使用するものが好ましく、30~120 の範囲がより好ましく、50~90 の範囲で使用することが、感光層全体の極性のバランスをとる観点から特に好ましく、これにより感光層塗布液での顔料の凝集を防ぐことができる。

#### 【0156】

##### 〔酸素遮断層〕

本発明においては、感光層側に酸素遮断層を有することが好ましい。ここで、本発明に係る酸素遮断層は、該層の 80 質量%以上 (好ましくは 90 質量%以上、より好ましくは 100 質量%) が Polymer handbook (A Wiley-Interscience publication) に記載のガス透過係数が  $0.01 \times 10^{10} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot (\text{cmHg})^{-1})$  以下のポリマーにより形成される層が好ましい。

#### 【0157】

本発明に係る酸素遮断層は、上記の様な酸素遮断性を有するポリマーを含有する酸素遮断層が好ましいが、酸素遮断性を有するポリマーは、具体的には、前述の Polymer handbook に記載のものを挙げることができ、特にポリビニルアルコールが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0158】

酸素遮断層には、塗布性を改良するための界面活性剤や、接着性を付与するためのポリビニルピロリドンやポリアミド等のポリマーを含有することが好ましい。

## 【0159】

本発明においては、420nmを越える領域に吸収極大波長を有し、かつ記録露光波長に対して透明な色素を含有する層が、酸素遮断層と光重合性感光層の間に設けられることにより、該色素含有層の傷付き等の問題が起こりにくく、従って、感度及びセーフライト性が安定した感光性平版印刷版材料を得ることができ好ましい。

## 【0160】

## 【実施例】

以下に、合成例、支持体作製例、実施例を具体的に示すが、本発明の実施態様は、これ等に限定されるものでない。

## 【0161】

尚、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を、「%」は「質量%」を表す。

## 【0162】

## 実施例1

## 〔バインダーの合成：アクリル系共重合体の合成〕

窒素気流下の三口フラスコに、メタクリル酸30部、メタクリル酸メチル50部、メタクリル酸エチル20部、イソプロピルアルコール500部及び $\alpha$ 、 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させた。

## 【0163】

その後、イソプロピルアルコールの沸点で1時間還流を行った後、トリエチルアンモニウムクロライド3部及びグリシジルメタクリレート25部を加えて3時間反応させ、アクリル系共重合体1を得た。GPCを用いて測定した重量平均分子量は約35,000、DSC（示差熱分析法）を用いて測定したガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は約85℃であった。

## 【0164】

## 〔支持体の作製〕

厚さ0.3mmのアルミニウム板（材質1050，調質H16）を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後、水洗した。

## 【0165】

次いで、このアルミニウム板を、0.3質量%の硝酸水溶液中で、25℃、電流密度100A/dm<sup>2</sup>の条件下に交流電流により60秒間、電解粗面化を行った後、60℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行った。

## 【0166】

デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、15%硫酸溶液中で、25℃、電流密度10A/dm<sup>2</sup>、電圧15Vの条件下に1分間陽極酸化処理を行い、更に1%ポリビニルホスホン酸で75℃で親水化処理を行って支持体を作製した。

## 【0167】

この時、表面の中心線平均粗さ（R<sub>a</sub>）は0.65μmであった。

## 〔平版印刷版試料の作製〕

上記支持体上に、下記組成の光重合性感光層塗工液を乾燥時1.5g/m<sup>2</sup>になるようワイヤーバーで塗布し、95℃で1.5分間乾燥し、光重合感光層塗布試料を得た。

## 【0168】

## （光重合性感光層塗工液）

付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体（M-3） 25.0部

NKエステル4G 15.0部

（新中村化学社製ポリエチレングリコールジメタクリレート）

10

20

30

40

50

光重合開始剤（表 1 に記載）	3. 0 部	
共開始剤（表 1 に記載）	9. 0 部	
分光増感色素（C-2）	4. 0 部	
アクリル系共重合体 1	40. 0 部	
N-フェニルグリシンベンジルエステル	4. 0 部	
フタロシアニン顔料（MHI 454：御国色素社製）	6. 0 部	
2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ -5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート （スミライザーGS：住友3M社製）	0. 5 部	
弗素系界面活性剤（F-178K：大日本インキ社製）	0. 5 部	10
メチルエチルケトン	80 部	
シクロヘキサノン	上記と合計して1000部となる量	

上記光重合感光層塗布試料上に、下記組成の酸素遮断層塗工液を乾燥時1.8g/m<sup>2</sup>になるようになるようアプリケーションで塗布し、75℃で1.5分間乾燥して、感光層上に酸素遮断層を有する感光性平版印刷版試料1～6を作製した。

#### 【0169】

（酸素遮断層塗工液）

ポリビニルアルコール（GL-05：日本合成化学社製）	89 部	
水溶性ポリアミド（P-70：東レ社製）	10 部	
界面活性剤（サーフィノール465：日信化学工業社製）	0. 5 部	20
水	900 部	

〔平版印刷版の評価〕

〈感度〉

感光性平版印刷版試料に波長408nm、パルス幅1ns、30mW出力のレーザー光源を備えたプレートセッター（タイガーキャット：ECRM社製改造品）を用いて、2400dpi（2.54cm当たりのドット数）で露光を行った。露光パターンは、100%画像部と、175lpi（2.54cm当たりのライン数）50%のスクエアドットを使用した。

#### 【0170】

次いで、版材を105℃で10秒加熱処理するプレヒート部、現像前にオーバーコート層を除去する前水洗部、下記組成の現像液を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液（GW-3：三菱化学社製を2倍希釈したもの）処理部を備えたCTP自動現像機（PHW23-V：Technigraph社製）で現像処理を行い、平版印刷版を得た。

#### 【0171】

平版印刷版の版面に記録された100%画像部において、膜減りが観察されない最低量の露光エネルギー量を記録エネルギーとし、感度の指標とした。記録エネルギーが小さい程高感度であることを表す。

#### 【0172】

（現像液組成 1L（リットル）水溶液処方）

A珪酸カリ	8. 0 %
ノニオン性界面活性剤 化合物（N）- 2	4. 0 %
エチレンジアミンテトラ酢酸 2 ナトリウム塩	0. 0 5 %
水酸カリ	下記 p H となる添加量
残余の成分は水にて 1 L とし p H 1 2. 2 に調整とする。	

#### 【0173】

〈セーフライト性〉

黄色蛍光灯（松下電器社製 ナショナルカラー蛍光灯「純黄色」FLR40S・Y-F/M）を用いて350ルクスの照度下に、感光性平版印刷版を0～60分までさらした後、感度評価と同様の現像条件で現像した。その後、現像インキPI2（富士写真フイルム

社製)を用いてインキ盛りを行い、汚れを評価した。汚れが発生しない最長時間をセーフライト時間とした。

【0174】

〈スラッジ・ヘドロの評価方法〉

画像部、非画像部の面積比率が、1:9になるように作製された感光性平版印刷版の現像を、感度評価と同様の現像条件で $60\text{ ml/m}^2$ となるように現像液の補充をしながら $3000\text{ m}^2$ 実施した。

【0175】

現像終了後の槽内のスラッジ・ヘドロの量を確認した。

5:現像槽・ローラーにスラッジ・ヘドロは認められない(実用上問題なし)。

10

【0176】

4:現像槽にスラッジ・ヘドロがわずかに認められるが、ローラーには認められない(実用上許容レベル)。

【0177】

3:現像槽、ローラーにスラッジ・ヘドロがわずかに認められる(実用上許容限界レベル)。

【0178】

2:現像槽、ローラーに汚れが認められ、現像インキPI2(富士写真フイルム社製)を用いてインキ盛りを行なうと印刷版の非画像部部分に汚れが認められる(実用不可)。

【0179】

20

1:現像層、ローラーに汚れが認められ、印刷版に汚れが肉眼で観察できる程度付着する(実用不可)。

【0180】

結果は表1に示す。

【0181】

【表1】



感光性平版 印刷版試料	実施例／比較例	光重合開始剤	共開始剤	408nmの感度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	セーフライト時間 (分)	スラッジ・ヘッドロ
1	実施例	R-1	なし	80	60以上	4
2	実施例	R-1	BR63	60	60以上	4
3	実施例	R-1	BR44	40	55	5
4	実施例	R-1	BR22	20	50	5
5	比較例	T-1	なし	70	5	2
6	比較例	T-1	BR22	50	3	1

R-1： $\eta$ -クメン- $(\eta$ -シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート

T-1：ビス(メチルシクロペンタジエニル)-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニル(チタノセン化合物)

#### 【0182】

表1より、本発明内の感光性平版印刷版試料1～4（実施例）はいずれの特性も優れているが、本発明外の感光性平版印刷版試料5、6（比較例）は、少なくともいずれかの特性に問題があることがわかる。

#### 【0183】

実施例2

実施例1の付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体をM-3からM-5に置き換え

10

20

30

40

50

、光重合開始剤を表 2 に記載のものにし、分光増感色素を C-3 に変更する以外は、実施例 1 と同様にして光重合感光層塗布試料を得た。

【0184】

上記光重合感光層塗布試料上に、実施例 1 と同様にして酸素遮断層を設けて感光性平版印刷版試料を作製した。

【0185】

又、現像液組成中のノニオン性界面活性剤を (N)-3 に置き換え、さらにアニオン性界面活性剤 A-2 を 1.0 質量% 加えたものを用いる以外は、実施例 1 と全く同様にして性能評価した。

【0186】

結果を表 2 に示す。

【0187】

【表 2】

感光性平版 印刷版試料	実施例／比較例	光重合開始剤	共開始剤	408nmの感度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	セーフライト時間 (分)	スラッジ・ヘドロ
7	実施例	R-2	なし	60	60以上	5
8	実施例	R-2	BR51	40	60以上	5
9	実施例	R-2	BR43	20	55	5
10	実施例	R-2	BR31	10	50	5
11	比較例	T-1	なし	60	4	2
12	比較例	T-1	BR31	50	3	2

R-2:  $\eta$ -フルオレン- $(\eta$ -シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェート

#### 【0188】

表2の結果から明らかなように、本発明内の感光性平版印刷版試料7～10（実施例）は、高感度を維持しつつ、PS版で用いられている従来の黄色蛍光灯下で問題なく取り扱える上に、スラッジ・ヘドロの発生を抑えることが出来た。

#### 【0189】

##### 【発明の効果】

本発明により、高感度で、セーフライト性が良好であり、しかも自動現像機で長期間処理

10

20

30

40

50

し続けても、現像槽やローラーにスラッジ・ヘドロの発生がない画像形成方法及びそれに用いる感光性平版印刷版を提供することが出来る。

---

フロントページの続き(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 F 7/32

F I

G 0 3 F 7/32

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4J034 BA02 CA03 CA04 CA05 CB03 CB04 CB05 CB07 CC05 CC12  
CC62 CC65 CD01 FA02 FA04 FB01 FC01 FD01 HA01 HA07  
HB11 HC03 HC12 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC71 HC73  
LA23 LA33 QB11 RA07